

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-300315 ✓

(43)公開日 平成7年(1995)11月14日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 01 G 25/00				
B 01 D 53/86	ZAB			
53/94				

B 01 D 53/ 36 ZAB  
104 A

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-111716

(22)出願日 平成6年(1994)4月28日

(71)出願人 000003997  
日産自動車株式会社  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地  
(72)発明者 内川 文博  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内  
(74)代理人 弁理士 杉村 晓秀 (外8名)

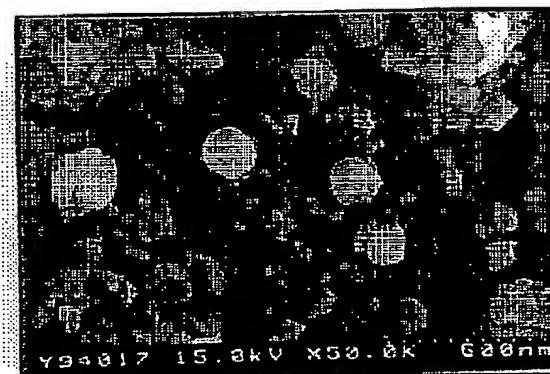
(54)【発明の名称】複合体、その複合体を用いた触媒体及びそれらの製造方法

(57)【要約】

【目的】自動車等の内燃機関より排出される有害成分である炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)及び一酸化窒素(NO<sub>x</sub>)を効率良く浄化する複合体、その複合体を用いた触媒体及びそれらの製造方法を提供すること。

【構成】セリウム、ジルコニウム及びアルミニウムからなる複合体において、前記セリウム及びジルコニウムが複合酸化物又は固溶体であり、かつ前記アルミニウムがニアアルミナとして単独で存在することを特徴とする複合体。

図面代用写真



(写真)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】セリウム、ジルコニウム及びアルミニウムからなる複合体において、前記セリウム及びジルコニウムが複合酸化物又は固溶体であり、かつ前記アルミニウムがヤーアルミナとして単独で存在することを特徴とする複合体。

【請求項2】貴金属元素としてパラジウムを含む内燃機関排ガス浄化用触媒において、請求項1記載の複合体の一次粒子の表面にパラジウム及び酸化セリウムを担持させた触媒体であって、該酸化セリウムが前記パラジウムの酸化状態を保持させることができるように配置されていることを特徴とする触媒体。

【請求項3】セリウム塩水溶液及びパラジウム塩水溶液の混合溶液を、請求項1記載の複合体の表面に担持させたことを特徴とする請求項2記載の触媒体。

【請求項4】セリウム塩水溶液及びジルコニウム塩水溶液を混合した混合溶液に、水溶液中で負に帯電する粒子を加え、帯電粒子を核としたコロイド粒子となるように攪拌した後に、乾燥し焼成することを特徴とする請求項1記載の複合体の製造方法。

【請求項5】セリウム塩水溶液及びジルコニウム塩水溶液が硝酸セリウム溶液及び硝酸ジルコゾールの組合わせ、又は酢酸セリウム溶液及び酢酸ジルコニウムの組合わせであり、かつ帯電粒子がペーマイトアルミナであることを特徴とする請求項4記載の複合体の製造方法。

【請求項6】複合体の表面に酸化セリウムを担持させた後、パラジウムを担持させることを特徴とする請求項2記載の触媒体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、複合体、その複合体を用いた触媒体及びそれらの製造方法に関し、特に、自動車等の内燃機関より排出される有害成分である炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)及び一酸化窒素(N<sub>O</sub>)を効率良く浄化する複合体、その複合体を用いた触媒体及びそれらの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】従来、内燃機関から排出される排ガス中の有害成分を浄化する排ガス浄化用触媒が種々提案されている。現在、一般的な自動車の排ガス浄化用触媒として使用されているハニカム触媒は、ハニカム担体の軸方向に整列した管状通路に、白金(Pt)、ロジウム(Rh)及びパラジウム(Pd)等の触媒活性物質と、この触媒活性物質を分布するための大きな表面積を得るようにする耐熱性物質、及び酸素の吸収や放出により排ガス中の酸素濃度の変動を緩和する酸素ストレージ能を有する酸化物とが共に塗布されている。

【0003】このような酸素ストレージ能を有する物質としては酸化セリウムが一般的であるが、この酸化セリウムは高温雰囲気のような厳しい条件下で使用されると

粒子成長が起こりやすく、比表面積の大きな低下を生じ、触媒の浄化性能が悪化してしまう。このため、酸化セリウムの粒子成長を抑制するために、希土類により安定化された酸化セリウムが種々提案されている。

【0004】例えば、特開昭63-116741号公報には、ジルコニウムと複合したセリウム酸化物が開示され、また特開昭62-56322号公報には、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、トリウム及び希土類金属元素から成る群から選ばれた金属元素の酸化物を含有する酸化セリウムが開示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開昭63-116741号公報に開示されている触媒層にセリウム及びジルコニウムの混合溶液を含浸担持させた製造方法では、セリウム及びジルコニウムの複合が不完全であり、用いた量を完全に活用することができないという欠点があった。

【0006】また、上記特開昭62-56322号公報には、製造方法として含浸担持に加え、酸性混合溶液に

塩基性溶液を加える共沈法が開示されている。しかしながら、この公報に開示された水酸化物による沈殿による方法では、水酸化物を生じるpHが異なることに伴って二成分以上になると均一性が低下すると共に、複合化も低下するため反復性に優れた結果が得られ難く、また沈殿材の除去などの工程数が多くなり経済的に不利であるという欠点があった。

【0007】一方、自動車排ガス中の有害成分を同時に浄化する排ガス浄化用触媒としては、従来から触媒金属としてPt及びRhが用いられてきたが、いずれも資源的に乏しく高価であるため、安価なPdを含むPt-Pd、Pt-Rh-Pd、Pd-Rh触媒又はPdのみの触媒が提案されている。ここで、PtやRhは金属状態において優れた反応活性を示すのに対し、Pdは酸化物状態において良好な反応活性を示すことが知られている。

【0008】しかしながら、前述したジルコニウムを含まない酸化セリウム近傍のPdは金属状態になりにくく、有害成分の浄化に効果的であるが、ジルコニウムにより安定化した酸化セリウム近傍のPdは還元雰囲気下においては金属状態になり易いという欠点があった。このことは、粒子成長を抑制するためにジルコニウムにより安定化された酸化セリウムでは、Pdを用いた触媒を使用すると浄化性能が悪化することを意味する。

【0009】従って、本発明の目的は、高温雰囲気下で粒成長が抑制され、高温雰囲気に曝されても高い酸素ストレージ能を有するジルコニウムとセリウムとの複合体を、より少ない工程数で、かつより反復性が高く得られる経済的に有利な製造方法を提供すると共に、触媒成分としてPdを含む排ガス浄化用触媒において、還元雰囲気下であってもPdが金属状態になりにくい触媒体を

提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は、上記課題を解決するために銳意研究した結果、セリウム塩水溶液とジルコニウム塩水溶液との混合溶液に、水溶液中で負に帯電した粒子を加え、この帯電粒子を核としたコロイド粒子が得られるように攪拌操作した後に、固体化させることによって少ない工程数で、かつより反応性が高く、単独の酸化セリウムや酸化ジルコニウムが見られない、良好な複合体が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0011】また、本発明者は、複合体の表面にCeとPdが近傍となるように担持させることによって、このPdが金属状態になりにくく、かつ担持されたPdがバルクより多くの酸素供給を受けることが可能であるため、高温かつ還元雰囲気下においてもジルコニウムとセリウムの複合体上のPdより高い転化性能を有する触媒体が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0012】本発明の上記の目的は、セリウム、ジルコニウム及びアルミニウムからなる複合体において、前記セリウム及びジルコニウムが複合酸化物又は固溶体であり、かつ前記アルミニウムがヤーアルミナとして単独で存在することを特徴とする複合体により達成された。

【0013】また、本発明の上記の目的は、貴金属元素としてパラジウムを含む内燃機関排気ガス浄化用触媒体において、上記の複合体の一次粒子の表面にパラジウム及び酸化セリウムを担持させた触媒体であって、該酸化セリウムが前記パラジウムの酸化状態を保持させることができるように配置されていることを特徴とする触媒体により達成された。

【0014】更に、本発明の上記の目的は、セリウム塩水溶液及びジルコニウム塩水溶液を混合した混合溶液に、水溶液中で負に帯電する粒子を加え、帯電粒子を核としたコロイド粒子となるように攪拌した後に、乾燥し焼成することを特徴とする複合体の製造方法により達成された。

【0015】以下、本発明について更に詳細に説明する。本発明の上記製造方法によれば、セリウムとジルコニウムが分離、偏析することなく固形化することができ、これによってセリウムとジルコニウムとが均一な分布状態で焼成されるため、従来の製造方法に比べて少ない工程数で任意量の複合体を得ることができる。また、本発明の製造方法では、セリウムとジルコニウムとの均一な分布状態を、機械的な分散力により得られるため、反復性ある結果が得られ易い。

【0016】ここで、本発明で使用されるセリウム源及びジルコニウム源としては、共に特に制限されないが、それぞれ硝酸セリウムや酢酸セリウム、及び硝酸ジルコゾールや酢酸ジルコゾールなどが挙げられる。これらの原料は、溶液中のセリウムとジルコニウムの均一性や安

定性を保つ観点から、塩の種類を揃えることが好ましい。

【0017】特に、コロイド粒子の核となる帶電粒子として、後述するベーマイトアルミナを用いる場合には、その分散性を向上させるため、セリウム及びジルコニウム共に硝酸性溶液とすることが好ましい。このコロイド粒子の核となる帶電粒子としては、様々なものが考えられるが、排気ガス浄化用触媒への適用を考慮すると、触媒毒となるものは用いられない。このため、排気ガス浄化用触媒に通常用いられているベーマイトアルミナが最適である。本発明においては、このベーマイトアルミナはこのまま添加しても硝酸性のゾル溶液として加えても良いが、緻密な複合体を得るにはベーマイトアルミナの粉末状で加えることが好ましい。

【0018】上記セリウム塩とジルコニウム塩との混合溶液中で帯電粒子が均一に分散し、コロイド粒子とするためには、十分な攪拌を行う必要がある。この攪拌は公知の攪拌方法の中から適宜選択して使用することができる、例えば攪拌機、乳化分散機、スタティックミキサーなどを使用して行うことができる。

【0019】本発明におけるコロイド粒子とは、帶電した粒子のまわりに反対の符号を持つイオン、粒子が集まってできた粒子であり、凝集による沈降をしにくい安定な性質を持ち、少なくとも一方向について10Å～1μmの範囲の大きさを持つ粒子である。

【0020】空気中で1000°C、4時間の熱処理を行った本発明の触媒体は、走査型電子顕微鏡（日立製作所S-4000）により（倍率50,000倍）、セリウム、ジルコニウム、アルミナの複合体は直径が約60nmの球状として、またパラジウムは直径が約200nmの球状として観察されるため（図1参照）、本発明の複合体は乾燥、焼成前は1μm以下のコロイド粒子であることが示唆された。本発明によるコロイド状態とした混合溶液の乾燥は焼成時にセリウムやジルコニウムの再移動が起きないように十分に行う必要がある。

【0021】乾燥した固体物は300°C以上の焼成により固定化されるが、非晶質な複合体を得るには、300°Cで10時間以上の焼成することが好ましい。Pdの近傍にセリウムを配置しPdを酸化物状態に保持させるために、複合体の表面にPdとセリウムを担持する。この担持方法としては、セリウムを先に担持させてからPdを担持させても良いし、セリウムとPdの混合溶液としてから担持させても良い。

【0022】以上詳述したように、本発明は優れた耐熱性を有し高温雰囲気下であっても比表面積の低下が抑制される酵素ストレージ能酸化物に関して、少ない工程数で、しかも反復性のある経済的に有利な製造方法である。また、本発明の複合体にPdとセリウムを担持させた触媒体は、高温かつ還元雰囲気に曝されても高い酸素ストレージ能を有しつつ、Pdを金属状態にしにくくさ

せるため、自動車排気ガス中の有害成分を高い転化率で浄化することができる。

#### 【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

#### 【0024】実施例1

セリウム592gを含む硝酸セリウム水溶液、及びジルコニウム180gを含む硝酸ジルコニウム水溶液を容器に投入し、高速乳化分散機（特殊機化工業株式会社製：ホモミクサ HV-M型）を用いて7,000r.p.m.、10分間予備混合した。混合を続けながら、これに600°Cで焼成した後にアルミナ30gとなるようにペーマイトアルミナを少量ずつ加え、更に1時間混合した。これを150°Cで60時間乾燥し、その後に300°Cで10時間焼成し、試料1を得た。

【0025】得られた試料1の974gにPd15.8gを含む硝酸Pd溶液とセリウム21gを含む硝酸セリウム水溶液の混合溶液を含浸し、120°Cで乾燥した後に400°Cで焼成し、Pd触媒体1を得た。このようにして得られたPd触媒体1を400g、アルミナ40gとなるようにペーマイトアルミナ、及び1.4%硝酸水溶液2350gにより調製したアルミナゾル600gを、ボールミルで10時間湿式粉碎し水性スラリーを調製した。

【0026】断面積1cm<sup>2</sup>当たり約64個のセルを有するハニカム担体（外径36mm×長さ118mm）を上記スラリーに浸漬し取り出した後、セル内の過剰スラリーを圧縮空気でブローして取り除き、120°Cで乾燥した後に400°Cで焼成した。固体分16.2gが付着するまでこれを繰り返し、触媒1を得た。

#### 【0027】実施例2

硝酸セリウム水溶液（セリウムで427g）、硝酸ジルコニウム水溶液（ジルコニウムで130g）及びペーマイトアルミナ（アルミナで300g）とした他は、実施例1と全く同様な方法により試料2、Pd触媒体2及び触媒2を得た。

#### 【0028】実施例3

硝酸セリウム溶液の代わりに酢酸セリウム溶液を用い、硝酸ジルコニウムの代わりに酢酸ジルコニウムを用いた他は、実施例1と全く同様にして試料3、Pd触媒体3、触媒3を得た。

#### 【0029】実施例4

実施例2と全く同様にして得られた試料2の974gにPd15.8gとセリウム21gとを含む硝酸セリウム水溶液を含浸しPd触媒体4を得た。得られた触媒体を用いて実施例1と全く同様にして触媒4を得た。

#### 【0030】比較例1

酸化セリウム1000gにPd15.8gを含む硝酸Pd溶液を含浸し、120°Cで乾燥した後に400°Cで焼成し、Pd触媒体aを得た。Pd触媒体1の代わりにP

d触媒体aを用いた他は、実施例1と全く同様にして触媒Aを得た。

#### 【0031】比較例2

酸化セリウム750gに、ジルコニウム185gを含む硝酸ジルコニウム溶液を含浸し、150°Cで4時間乾燥した後、600°Cで2時間焼成して、試料bを得た。酸化セリウムの代わりに試料bを用いた他は、比較例1と全く同様にしてPd触媒体b、触媒Bを得た。

#### 【0032】比較例3

10 アルミナ400g、アルミナ40gとなるペーマイトアルミナ、及び1.4%硝酸水溶液2350gにより調製したアルミナゾル600gを、ボールミルで10時間湿式粉碎し水性スラリーを調製した。断面積1cm<sup>2</sup> 当たり約64個のセルを有するハニカム担体（外径36mm×長さ118mm）を上記スラリーに浸漬し取り出した後、セル内の過剰スラリーを圧縮空気でブローして取り除き、120°Cで乾燥した後に400°Cで焼成した。

【0033】固体分7.14gが付着するまでこれを繰り返した。これをセリウム611gを含む硝酸セリウム水溶液及びジルコニウム185gを含む硝酸ジルコニウム水溶液の混合溶液に30秒間浸漬した後、過剰の液を圧縮空気でブローして取り除き、120°Cで乾燥した後に400°Cで焼成した。

【0034】固体分15.7gが付着するまでこれを繰り返した。これをPd0.25gを含む硝酸Pd溶液に1時間含浸し、セル内の余分な水を圧縮空気でブローして取り除き、120°Cで乾燥した後に400°Cで焼成し、Pd触媒体Cを得た。

#### 【0035】比較例4

30 セリウム611gを含む硝酸セリウム水溶液、及びジルコニウム185gを含む硝酸ジルコニウム水溶液を容器に投入し、これを攪拌しながら1Nアンモニウム水溶液をpH=9になるまで徐々に滴下した。生じた反応塊を溶液中に1時間攪拌した後に、ろ過により固液分離を行った。次に、回収したろ過物を蒸留水1Lで20分間洗浄しろ過した。この操作を6回繰り返した後に、120°Cで12時間乾燥し、300°Cで12時間焼成し試料dを得た。酸化セリウムの代わりに 試料dを用いた他は、比較例1と全く同様にしてPd触媒体d、触媒Dを得た。

#### 【0036】試験例

上記方法により得られたPd触媒体1及びPd触媒体dを水素雰囲気下で800°Cで2時間加熱した後、X線回折法にてPd及びγ-アルミナのピーク比較を行った（図2参照）。図2に示すように、比較例である共沈法による触媒体からは、アルミナを含まないためγ-アルミナは見られず、ジルコニウムが複合化した酸化セリウム上にPdを担持しているため、メタル状態のPdのピークが見られた。

50 【0037】これに対し、本発明による触媒体からは、

複合体上に担持した酸化セリウムの近傍にPdを担持したため、メタル状態のPdのピークは見られず、セリウムとジルコニウムを複合化させるためにペーマイトアルミナを用いたことによるヤーアルミナのピークが検出された。

【0038】触媒1～4及びA～Dは、8個を1組として耐久用自動車エンジンの排気ガス中に以下の条件で設置し、耐久実験を行った。その前後に1個ずつ下記条件で排ガスに曝し、各成分の転化率を測定した。この結果を表1、2に示す。

【0039】

【表1】

耐久前の触媒1～4  
およびA～Dの転化率

触媒名	転化率(%)		
	HC	CO	NO
触媒1	97	89	82
触媒2	96	87	79
触媒3	92	82	74
触媒4	94	85	77
触媒A	74	67	56
触媒B	84	75	66
触媒C	78	69	59
触媒D	91	81	73

【0040】

【表2】

耐久後の触媒1～4  
およびA～Dの転化率

触媒名	転化率(%)		
	HC	CO	NO
触媒1	89	81	77
触媒2	87	78	74
触媒3	85	77	71
触媒4	86	78	73
触媒A	69	52	56
触媒B	78	68	63
触媒C	81	72	67
触媒D	83	74	70

【0041】触媒耐久条件

耐久用エンジン：排気量4,000cc, V型8気筒エ

ンジン

運転条件：以下の条件となるように回転数を制御した。

触媒入口温度：850°C

空間速度：約60,000H<sup>-1</sup>

触媒入口ガス組成：

HC：1100ppm

CO：0.5%

NO：1300ppm

O<sub>2</sub>：約0.5%

10 CO<sub>2</sub>：約1.5%

平均空燃比：14.6

耐久時間：50時間

#### 【0042】触媒評価条件

評価用エンジン：排気量2000cc, 直列6気筒エンジン（日産自動車製）

運転条件：以下の条件となるように回転数を制御した。

触媒入口温度：480°C

空間速度：約60,000H<sup>-1</sup>

触媒入口ガス組成：

20 HC：2200ppm

CO：1.68%

NO：1600ppm

O<sub>2</sub>：約1.3%

CO<sub>2</sub>：約1.3%

平均空燃比：14.6

空燃比振幅 ±1.0

#### 【0043】

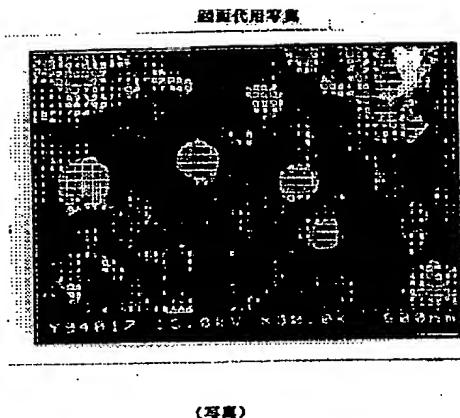
【発明の効果】本発明によれば、セリウム塩水溶液とジルコニウム塩水溶液の混合溶液に帶電粒子を加え、コロイド粒子となるように攪拌操作した後に、固体化して得られる複合体、その製造方法及びその複合体の表面にCeとPdが近傍となるように担持せしめた触媒体により、高温雰囲気下で酸化セリウムの粒成長が抑制されるので、高温雰囲気に曝されても高い酸素ストレージ能を有するジルコニウムとセリウムとの複合体を、より少ない工程数で、かつより反復性が高く得られる経済的に有利な製造方法を提供することができると共に、触媒成分としてPdを用いた排気ガス浄化用触媒に用いても、Pdを金属状態にしにくくさせるため、自動車排気ガス中の有害成分を同時に高い転化率で浄化することができる触媒体を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

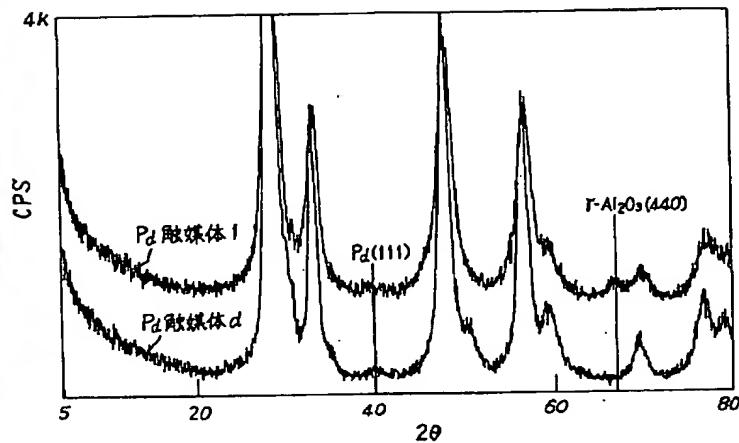
【図1】本発明の複合体の粒子構造を示す顕微鏡写真である。

【図2】本発明の触媒体に含まれるヤーアルミナの存在を示すX線回折法によるチャートである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 01 J 23/44

識別記号 庁内整理番号

ZAB A

F 1

技術表示箇所